

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
8 de Agosto de 2002 (08.08.2002)

PCT

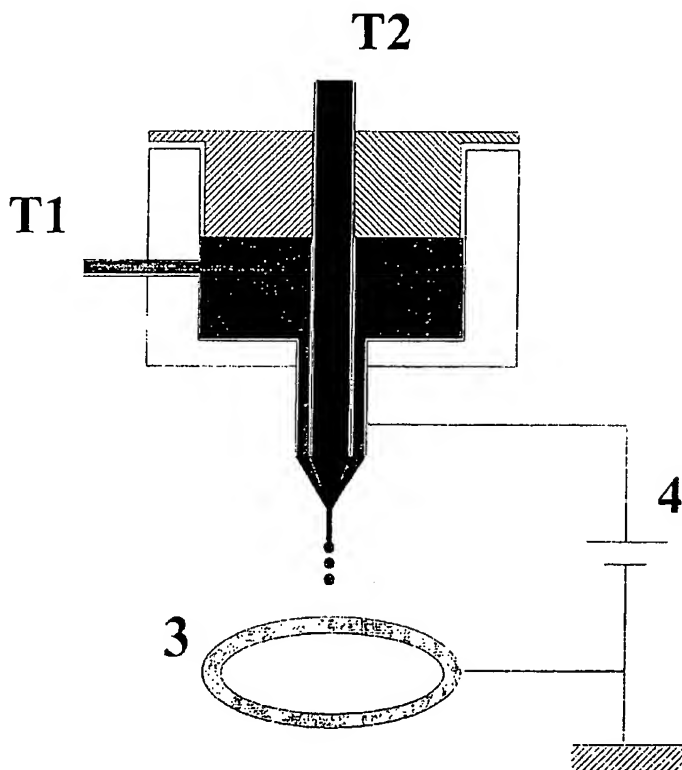
(10) Número de Publicación Internacional
WO 02/060591 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **B05B 5/16**, 1/06, 7/06, 7/08, B01J 13/04
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES02/00047
- (22) Fecha de presentación internacional:
31 de Enero de 2002 (31.01.2002)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P0100231 31 de Enero de 2001 (31.01.2001) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD DE SEVILLA [ES/ES]; C/ Valparaíso 5, 2A planta, E-41013 Sevilla (ES). **UNIVERSIDAD DE MÁLAGA** [ES/ES]; PZA. El Ejido, s/n, E-29071 Málaga (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **BARRERO RIPOLL, Antonio** [ES/ES]; C/Camilo José Cela, 6, bloque 2-2º B, E-41018 Sevilla (ES). **GAÑAN CALVO, Alfonso** [ES/ES]; C/Trovador 3, 5º A, E-41005 Sevilla (ES). **GONZÁLEZ LOSCERTALES, Ignacio** [ES/ES]; Avda. San Isidro, 12. 5ºB-D, E-29018 Málaga (ES).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING STATIONARY MULTI-COMPONENT LIQUID CAPILLARY STREAMS AND MICROMETRIC AND NANOMETRIC SIZED CAPSULES

(54) Título: DISPOSITO Y PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CHORROS LÍQUIDOS COMPUESTOS MULTICOMPONENTES ESTACIONARIOS Y CÁPSULAS DE TAMAÑOS MICRO Y NANOMÉTRICO



(57) Abstract: The invention relates to a device and method for generating liquid capillary streams of multi-component immiscible liquids, the diameter of which may range from tens of nanometers to hundreds of microns and to a relatively monodispersed aerosol of electrically charged multi-component droplets generated by rupture of the streams due to capillary instabilities. Said immiscible liquids flow at appropriate volumes through metal needles that are connected to a high voltage source in such a way that all the needles are contained inside one needle. The needles may or may not be placed concentrically relative to one another. The electric forces extrude the streams thereby resulting in diameters ranging from 100 microns to a few nanometers. The device and method disclosed in the invention can be used in fields such as materials science and food technology, wherever generation and controlled handling of structured micrometric and nanometric sized streams is an essential part of the process.

[Continúa en la página siguiente]



CORTIJO BON, Raul [ES/ES]; C/ Padre Coloma, 4. 1ºF,
E-29018 Málaga (ES).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

(81) Estados designados (*nacional*): CA, JP, US.

(84) Estados designados (*regional*): patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) **Resumen:** Esta invención describe un dispositivo y procedimiento para generar chorros líquidos capilares compuestos multi-componentes de líquidos inmiscibles cuyos diámetros pueden variar desde unas decenas de nanómetros hasta cientos de micras, así como un aerosol relativamente monodisperso de gotas multicomponentes, cargadas eléctricamente, generadas mediante la rotura por inestabilidades capilares de los chorros compuestos. Dichos líquidos inmiscibles fluyen, a caudales apropiados, a través de agujas metálicas conectadas a fuentes de alto voltaje, de tal modo que una de las agujas contiene en su interior a las demás, pudiendo o no situarse concéntricamente entre sí. Las fuerzas eléctricas extrusionan los chorros hasta conseguir diámetros en un rango desde 100 micras hasta pocos nanómetros. El dispositivo y procedimiento objetos de la presente invención son aplicables a campos como Ciencia de los Materials y Tecnología de Alimentos, donde la generación y manipulación controlada de chorros estructurados de tamaño micro o nanométrico sea parte esencial del proceso.

TITULO

Dispositivo y procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico.

5

OBJETO DE LA INVENCION

El presente invento describe un procedimiento para generar chorros líquidos capilares compuestos multi-componentes de líquidos inmiscibles cuyos diámetros pueden variar desde unas decenas de nanómetros hasta cientos de micras, así como un aerosol
10 relativamente monodisperso de gotas multicomponentes, cargadas eléctricamente, generadas a partir de la rotura por inestabilidades capilares de los chorros compuestos.

Dichos líquidos inmiscibles fluyen, a caudales apropiados, a través de agujas metálicas conectadas a fuentes de alto voltaje. En el caso en que la conductividad eléctrica de un
15 líquido, o mas de uno, sea suficientemente alta, entonces el líquido puede cargarse a través de si mismo y puede ser inyectado a través de agujas no metálicas (i.e. tubo de sílica).

Las agujas se disponen de modo que una de las agujas contiene en su interior al resto
20 de agujas, pudiendo o no situarse concéntricamente entre sí. Las fuerzas eléctricas pueden extrusionar los chorros hasta conseguir diámetros en un rango desde *100 micras hasta unos pocos nanómetros*.

El dispositivo y procedimiento objetos de la presente invención son aplicables a
25 campos como la Ciencia de Materiales y la Tecnología de Alimentos, donde la generación y manipulación controlada de chorros estructurados de tamaño micro o nanométrico sea una parte esencial del proceso.

30 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

De entre los muchos procedimientos habitualmente usados para producir chorros líquidos estacionarios y aerosoles, esta invención utiliza fuerzas electrohidrodinámicas (EHD) para extrusionar y atomizar un chorro líquido. Bajo unas condiciones de operación apropiadas, un caudal de líquido se emite en forma de micro chorro desde la punta de un cono de Taylor. La rotura de dicho chorro produce una niebla de gotas cargadas denominada electrospray. Esta configuración se suele denominar electrospray en modo cono-chorro (M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, **22**, 135-159, 1992). Las leyes de escala de la corriente emitida y del tamaño de las gotas de este tipo de electrospray está bien descrita en la literatura (J. Fernández de la Mora & I. G. Loscertales, *J. Fluid Mech.* **260**, 155-184, 1994; A.M. Gañán-Calvo, J. Dávila & A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, **28**, 249-275, 1997, A. M. Gañán-Calvo, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 217-220, 1997; R.P.A. Hartman, D.J Brunner, D.M.A. Camelot, J.C.M. Marijnissen, & B. Scarlett, *J. Aerosol Sci.* **30.**, 823-849, 1999). En particular, es bien conocida la habilidad de este proceso para generar chorros líquidos estacionarios y aerosoles monodispersos en un rango de tamaños que comprende desde pocos nanómetros hasta cientos de micras (I.G. Loscertales & J. Fernández de la Mora, *J. Chem. Phys.* **103**, 5041-5060, 1995.). Sin embargo, todos los resultados referentes al electrospray se restringen al uso de **un único líquido o solución** para formar el cono de Taylor, excepto en el procedimiento descrito en la patente US5122670 (y subsecuentes: US4977785, US4885076, US575183). En dicha patente, "Multilayer flow electrospray ion source using improved sheath liquid (1991)", dos o más líquidos **miscibles** se inyectan y mezclan en el cono de Taylor, con el propósito de mejorar la transmisión de iones, la estabilidad y la sensibilidad de un espectrómetro de masa.

La novedosa aportación de la presente invención radica en el uso de líquidos **inmiscibles** (o pobremente miscibles) para formar, **mediante EHD**, un **cono de Taylor estructurado** rodeado de una atmósfera dieléctrica (gas, líquido o vacío), tal y como se muestra en la figura 1. El **chorro micro/nanométrico estructurado y altamente cargado** que se emite desde el vértice del cono de Taylor finalmente se rompe formando un **spray de gotas monodispersas micro/nanométricas estructuradas altamente cargadas**. Con el término "chorro micro/nanométrico estructurado" nos referimos a un chorro casi cilíndrico compuesto de capas

aproximadamente concéntricas de líquidos inmiscibles, cuyo diámetro exterior varia entre 50 micras y unos pocos nanómetros. Con el término "spray de gotas monodispersas micro/nanométricas estructuradas altamente cargadas" nos referimos a partículas con carga neta, formadas por capas de diferentes líquidos o por una capa exterior del líquido que se inyecta por el exterior y un corazón de una emulsión. El diámetro externo de dicha partícula puede variar entre 50 micras y unos pocos nanómetros.

Una ventaja de esta invención reside en que las partículas que se forman tienen un tamaño uniforme, y que dicho tamaño puede variarse fácilmente desde decenas de micras hasta unos pocos nanómetros, dependiendo de las propiedades de los líquidos y los caudales inyectados.

Otra ventaja del invento emana del hecho de que la rotura del chorro micro/nanométrico estructurado produce gotas micro/nanométricas estructuradas. En algunas aplicaciones, el líquido exterior es una solución que contiene monómeros, los cuales polimerizan bajo una excitación apropiada para producir cápsulas micro/nanométricas.

En casos en que se requieran gotas neutras, el aerosol puede neutralizarse, por ejemplo, mediante una descarga de corona.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

25

La presente invención tiene por objeto el dispositivo y el procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico.

30

El dispositivo consta de un número N de puntas de alimentación de N líquidos, tales que por cada punta de alimentación i -ésima fluye un caudal Q_i de un líquido i -ésimo, siendo i un valor entre 1 y N . Dichas puntas de alimentación están conectadas a un

potencial eléctrico V_i respecto a un electrodo de referencia, y dispuestas de forma que el líquido (i-1)-ésimo rodea la punta de alimentación i-ésima. Además el líquido i-ésimo que circula por la punta de alimentación i-ésima es inmisible o pobremente miscible con los líquidos (i+1)-ésimo e (i-1)-ésimo. A la salida de las puntas de alimentación se forma un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido i-ésimo rodea al líquido (i+1)-ésimo. Además el chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

El dispositivo también puede disponerse exigiendo sólo que el líquido externo rodee todas las puntas de alimentación. En este caso se forma un menisco capilar electrificado de forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de forma que el líquido 1 rodea al resto de los líquidos.

Las N puntas de alimentación del dispositivo han de tener diámetros comprendidos entre 0,01mm y 5 mm.

El caudal de alimentación del líquido que fluye por la punta de alimentación más externa está comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, y los caudales de alimentación de los líquidos que fluyen por las puntas de alimentación internas están comprendidos entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Cuando la distancia entre la punta de alimentación y el electrodo de referencia está comprendida entre 0,01mm y 5cm, el potencial eléctrico aplicado ha de estar comprendido entre 10V y 30KV.

En el caso particular en el que $N=2$, el dispositivo objeto de la invención consta de:

- una punta de alimentación 1 por la cual fluye un caudal Q_1 de un líquido 1 y conectada a un potencial eléctrico V_1 .

b) una punta de alimentación 2 por la cual fluye un caudal Q_2 de un líquido 2 y conectada a un potencial eléctrico V_2

dispuestas de tal forma que la punta de alimentación 2 está rodeada por el líquido 1 y los potenciales V_1 y V_2 son valores diferenciales respecto a un electrodo conectado a un potencial de referencia. Los líquidos 1 y 2 son inmiscibles o pobremente miscibles.

En la salida de las puntas de alimentación se forma un menisco capilar líquido electrificado de forma sensiblemente cónica y de su vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los líquidos 1 y 2, de forma que el líquido 1 rodea completamente al líquido 2. Dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

El procedimiento objeto de la invención va a producir chorros líquidos estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico haciendo fluir N caudales Q_i de líquidos i -ésimos por cada una de las N puntas de alimentación del dispositivo anteriormente descrito de forma que el líquido i -ésimo que circula por la punta de alimentación i -ésima, rodea la punta de alimentación $(i+1)$ -ésima, y es inmiscible o pobremente miscible con los líquidos $(i+1)$ -ésimo e $(i-1)$ -ésimo. A la salida de las puntas de alimentación se forma un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido i -ésimo rodea al líquido $(i+1)$ -ésimo. Dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana. Al producirse espontáneamente la ruptura del chorro se forman cápsulas de tamaño comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros.

Este procedimiento puede realizarse exigiendo sólo que el líquido externo rodee todas las puntas de alimentación. En este caso se forma un menisco capilar electrificado de forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de forma que el líquido 1 rodea al resto de los líquidos.

Por último, son objeto de la presente invención las cápsulas multicapa formadas espontáneamente por la ruptura del chorro capilar que se forma utilizando el dispositivo y procedimiento mencionados.

5 BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA

Figura 1:. Esquema del dispositivo empleado para producir chorros líquidos compuestos de tamaños micro y nanométrico

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se describen dos posibles configuraciones que permiten la generación de un flujo de dos líquidos inmiscibles que resulta, por la acción única de fuerzas electrohidrodinámicas, en la formación de un chorro capilar
15 micro/nanométrico estructurado. Este chorro micro/nanométrico estructurado está inmerso en una atmósfera dieléctrica (inmiscible con el líquido más exterior que forma el chorro) que podría ser un gas, líquido o vacío.

El aparato básico utilizado en ambas configuraciones consiste en: (1) un medio
20 para suministrar un primer líquido 1 a través de un tubo metálico T1, cuyos diámetros exterior e interior son aproximadamente 1 y 0,7 mm respectivamente. (2) un medio para suministrar un segundo líquido 2, inmiscible con el líquido 1, a través de un tubo metálico T2, cuyo diámetro exterior es menor que el diámetro interior de T1. En este caso, T2 está situado concéntricamente en el interior de T1. El extremo de los tubos no
25 tiene por qué situarse en la misma posición axial. (3) Un electrodo de referencia, como por ejemplo un anillo metálico, situado unos 8 mm enfrente del extremo de T2; el orificio del anillo está alineado con el eje de T1. (4) Una fuente de alto voltaje, con uno de los polos conectado a T1 y el otro conectado al electrodo de referencia. T1 y T2 pueden no estar conectados al mismo potencial eléctrico. Todos los componentes
30 se encuentran inmersos en una atmósfera dieléctrica que puede ser un gas, un líquido inmiscible con el líquido 1, o el vacío. Parte del aerosol generado, o incluso el chorro

estructurado, puede extraerse a través del orificio en (3) para su posterior procesado o caracterización.

Las fuerzas EHD necesitan actuar al menos sobre uno de los dos líquidos, aunque
5 pueden hacerlo sobre los dos. Denominamos *líquido motor* aquél sobre el que las
fuerzas EHD actúan para formar el cono de Taylor. En la primera configuración, el
líquido motor fluye a través del espacio anular entre T1 y T2 mientras que en la
segunda configuración el *líquido motor* fluye a través de T2 y el segundo líquido fluye
a través del espacio anular entre T1 y T2. En cualquier caso, es necesario que la
10 conductividad eléctrica del “líquido motor” sea lo suficientemente elevada como para
permitir la formación del cono de Taylor.

Refiriéndonos a la configuración primera, cuando se aplica una diferencia de potencial
eléctrico suficientemente elevada entre T1 y (3), el líquido 1 (*líquido motor*) puede
15 desarrollar un cono de Taylor, desde cuyo vértice se emite un chorro
micro/nanométrico estacionario cargado (modo cono-chorro estacionario). La forma
cónica característica del menisco es debida a un balance entre las fuerzas de tensión
superficial y las fuerzas eléctricas que actúan simultáneamente sobre la superficie del
menisco. El movimiento del líquido es causado por el esfuerzo tangencial eléctrico
20 que actúa sobre la superficie del menisco, tirando del líquido hacia la punta del cono
de Taylor. En cierto punto, el equilibrio mecánico anteriormente descrito deja de
satisfacerse, por lo que la superficie del menisco cambia de cónica a cilíndrica. Las
razones de esta pérdida de equilibrio pueden ser debidas, dependiendo del régimen de
operación, a la importancia de la energía cinética del líquido o al valor finito de su
25 conductividad eléctrica. El líquido eyectado, debido a fuerzas EHD, debe ser
continuamente reemplazado mediante la inyección apropiada de líquido 1 a través de
T1 para poder conseguir un estado estacionario; sea Q_1 el caudal suministrado a T1.
La estabilidad de este estado precursor puede caracterizarse mediante la
monitorización de la corriente I transportada por el chorro y el aerosol que es recogido
30 en (3). Dependiendo de las propiedades del líquido 1 y de Q_1 , el movimiento del
líquido 1 en el interior del cono de Taylor puede estar dominado por la viscosidad, en
cuyo caso la velocidad del líquido en cualquier punto del interior del cono de Taylor

está predominantemente dirigida hacia la punta del cono. De lo contrario, el flujo en el interior del cono puede exhibir fuertes recirculaciones, que deben de evitarse para producir un chorro micro/nanométrico estructurado. En el supuesto de que el flujo esté dominado por la viscosidad, entonces se está en condiciones de formar un chorro micro/nanométrico estructurado. Para ello se debe suministrar líquido 2 de forma continua a través de T2. El menisco de líquido 2, que se forma en el interior del cono de Taylor desarrollado por el líquido 1, es succionado hacia la punta del cono por la acción del movimiento de 1. Bajo ciertas condiciones de operación, que dependen de las propiedades de ambos líquidos (y de las propiedades líquido 1-líquido 2), el menisco del líquido 2 puede desarrollar una punta cónica desde la que el movimiento de A es capaz de extraer un chorro micro/nanométrico. En esta situación, pueden existir regímenes en los que el chorro de 2 fluye concéntricamente por el interior del chorro de 1. De nuevo, el líquido 2 debe suministrarse de forma continua a T2 (digamos a un caudal Q2) para conseguir un régimen estacionario.

15

Cuando el dispositivo opera en la configuración segunda el proceso es enteramente similar salvo que, en este caso, el movimiento del *líquido motor* no necesita estar dominado por la viscosidad.

Nuestros experimentos indican que la formación de chorros líquidos concéntricos requiere que los valores de las tensiones superficiales de los diferentes pares de fluidos que aparecen en el problema satisfagan la desigualdad $\sigma_{ai}-\sigma_{ao}>\sigma_{oi}$, donde σ_{ai} es la tensión superficial del líquido 2 y la atmósfera dieléctrica, σ_{ao} es la tensión superficial del líquido 1 y la atmósfera dieléctrica, y σ_{oi} es la tensión superficial líquido 1-líquido 2, respectivamente.

25

Para dar una idea de los valores típicos de los diferentes parámetros que aparecen en el proceso, la siguiente tabla recoge medidas experimentales de la corriente eléctrica transportada por el chorro para diferentes valores de caudal del líquido interior y un caudal fijo de líquido exterior.

30

$$Q1=50\mu\text{l}/\text{min}$$

Q2 ($\mu\text{l/min.}$)	0.67	0.83	1.17	1.50	1.84	2.17
I ($\mu\text{Amp.}$)	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.0

Nótese que en este ejemplo, que corresponde al caso en el que Q1 es mucho mayor que Q2, el valor de la corriente I sigue la conocida ley $I \propto (Q2)^{1/2}$ del electrospray.

5

Para la producción de cápsulas nanométricas mediante el procedimiento de la invención se puede usar un fotopolímero como líquido exterior. En efecto, la rotura del chorro estructurado por acción de inestabilidades capilares da lugar a la formación de un aerosol de gotas estructuradas que, bajo la acción de una fuente de luz
10 ultravioleta, logran encapsular al líquido interior.

REIVINDICACIONES:

1.- Dispositivo para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico, consistente en un número N
5 de puntas de alimentación de N líquidos, tales que por cada punta de alimentación i-ésima fluye un caudal Q_i de un líquido i-ésimo, siendo i un valor entre 1 y N, donde dichas puntas de alimentación están dispuestas de tal forma que el líquido (i-1)-ésimo rodea la punta de alimentación i-ésima y están cada una de dichas puntas de alimentación conectadas a un potencial eléctrico V_i respecto a un electrodo de
10 referencia, caracterizado porque el líquido i-ésimo que circula por la punta de alimentación i-ésima es inmisible o pobremente miscible con los líquidos (i+1)-ésimo e (i-1)-ésimo, formándose a la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el
15 líquido (i-1)-ésimo rodea al líquido i-ésimo y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

2.- Dispositivo para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico, tal que se presenta un
20 número N de puntas de alimentación de N líquidos, tales que por cada punta de alimentación i-ésima fluye un caudal Q_i de un líquido i-ésimo, donde dichas puntas de alimentación están dispuestas de tal forma que el líquido 1 rodea al resto de puntas de alimentación, tales que el líquido i-ésimo es inmisible o pobremente miscible con el
25 líquido 1, tales que cada punta de alimentación está conectada a un potencial eléctrico V_i , donde i varía de 1 a N, respecto a un electrodo de referencia, tales que se forma un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal manera que el líquido 1 rodea al resto de líquidos, y tal que dicho chorro capilar tiene
30 un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

3.- Dispositivos para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque las N puntas de alimentación tienen diámetros comprendidos entre 0,01mm y 5 mm.

5

4.- Dispositivos para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1-3, caracterizados porque el caudal de alimentación del líquido que fluye por la punta de alimentación más externa esta comprendido entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, y porque
10 los caudales de alimentación de los líquidos que fluyen por las puntas de alimentación internas están comprendidos entre $10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ y $10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

5.- Dispositivos para producir chorros líquidos compuesto multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1-
15 4, caracterizados porque para una distancia entre la punta de alimentación y el electrodo de referencia comprendida entre 0,01mm y 5cm, el potencial eléctrico aplicado está comprendido entre 10V y 30KV.

6.- Dispositivo para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico según las reivindicaciones 1-
20 5, siendo el número de puntas de alimentación $N=2$ y conteniendo el dispositivo:

a) una punta de alimentación 1 por la cual fluye un caudal Q_1 de un líquido 1 y conectada a un potencial eléctrico V_1 .

b) una punta de alimentación 2 por la cual fluye un caudal Q_2 de un líquido 2 y
25 conectada a un potencial eléctrico V_2

tales que la punta de alimentación 2 está rodeada por el líquido 1 y los potenciales V_1 y V_2 son valores diferenciales respecto a un electrodo conectado a un potencial de referencia y caracterizado porque los líquidos 1 y 2 son inmiscibles o pobremente miscibles formándose en la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar
30 líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por ambos líquidos 1 y 2, tal que el líquido 1 rodea completamente al líquido 2 y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro

comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana.

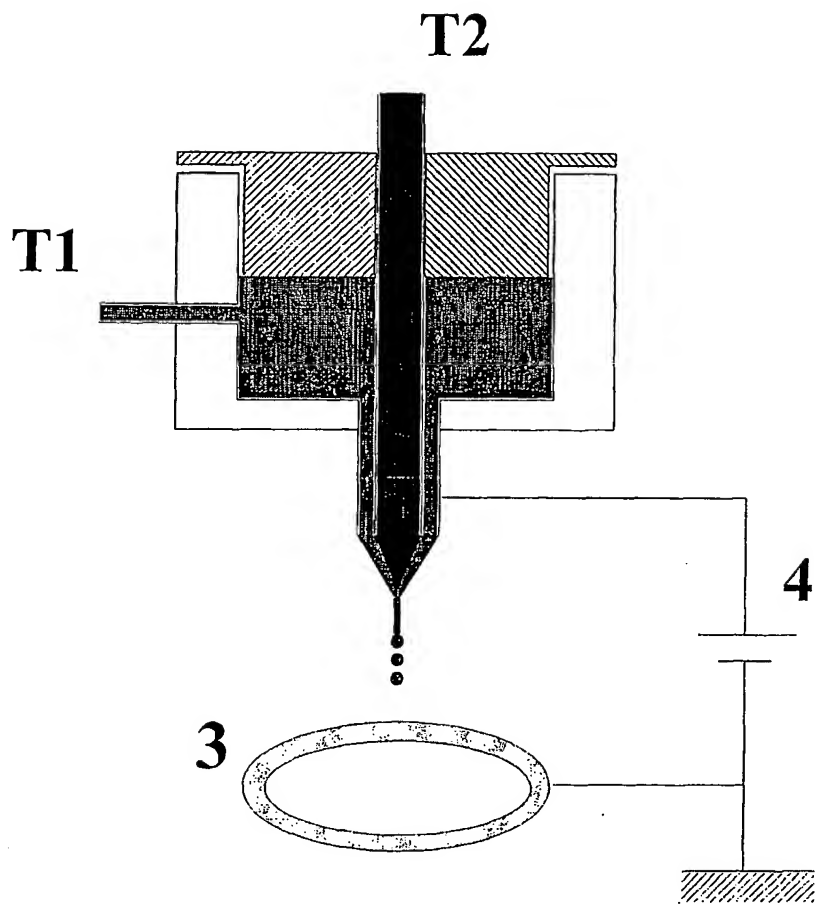
7.- Procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico mediante un dispositivo según las reivindicaciones 1, 3,4,5 consistente en hacer fluir caudales Q_i de líquidos i -ésimos por cada una de N puntas de alimentación, siendo i un valor entre 1 y N y estando cada una de las puntas de alimentación conectada a un potencial V_i , caracterizado porque el líquido i -ésimo que circula por la punta de alimentación i -ésima es inmiscible o pobremente miscible con los líquidos $(i+1)$ -ésimo e $(i-1)$ -ésimo, formándose en la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido $(i-1)$ -ésimo rodea completamente al líquido i -ésimo y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana, produciéndose espontáneamente la ruptura del chorro dando lugar a la formación de cápsulas de tamaño comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros.

8.- Procedimiento para producir chorros líquidos compuestos multi-componentes estacionarios y cápsulas de tamaño micro y nanométrico mediante un dispositivo según las reivindicaciones 2, 3, 4 y 5 consistente en hacer fluir caudales Q_i de líquidos i -ésimos por cada una de N puntas de alimentación, siendo i un valor entre 1 y N y estando cada una de las puntas de alimentación conectada a un potencial V_i , caracterizado porque el líquido 1 que circula por la punta de alimentación 1 es inmiscible o pobremente miscible con el resto de los líquidos, formándose en la salida de las puntas de alimentación un menisco capilar líquido electrificado con una forma sensiblemente cónica y de cuyo vértice se emite un chorro capilar estacionario formado por los N líquidos, de tal forma que el líquido 1 rodea a cada uno de los restantes líquidos, y tal que dicho chorro capilar tiene un diámetro comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros que es menor que el diámetro característico del menisco líquido electrificado del cual emana, produciéndose espontáneamente la ruptura del

chorro dando lugar a la formación de cápsulas de tamaño comprendido entre 100 micras y 15 nanómetros.

- 9.- Cápsulas multicomponente y/o multicapa de tamaño comprendido entre 1000
5 micras y 15 nanómetros, resultantes de la ruptura del chorro obtenido mediante los procedimientos según las reivindicaciones 7 y 8.

1/1



5

Figura 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES02/00047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05B 5/16, 1/06, 7/06, 7/08, B01J 13/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05B, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, PAJ, CIBEPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 30832 A1 (UNIVERSIDAD DE SEVILLA) 24.06.1999 See page 12, line 11- line 14; page 20, line 15 - page 25, line 2; figure 2	1 - 9
Y	CH 563 807 A5 (BATELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15.07.1975 See column 1, line1-column 3, line 50; column 4, line 19-line 54; column 5, line 46-column 6, line 62; claims 6; figures 2	1 - 9
Y	FR 2 776 538 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS) 01.10.1999 See abstract; page 1, line 1, -page 5, line 14; page 8, line 9-page 12, line 20; page 18, line 14-page 19,line 22; figure 1	1 - 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2002 (14.305.2002)

Date of mailing of the international search report

21 May 2002 (21.05.2002)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES02/00047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 99 30832	24/06/1999	AU 15728 99 A	05/07/1999
		CA 2 314 979	24/06/1999
		EP 1 037 712	27/09/2000
		JP 2002 508243 T	19/03/2002
-----	-----	-----	-----
CH 563 807	15/07/1975	NONE	
-----	-----	-----	-----
FR 2 776 538	01/10/1999	AU 29405 99	18/10/1999
		EP 1 064 100	03/01/2001
		WO 99 49981	07/10/1999
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES0200047

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ B05B 5/16, 1/06, 7/06, 7/08, B01J 13/04

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ B05B, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, WPI, PAJ, CIBEPAT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	WO 99 30832 A1 (UNIVERSIDAD DE SEVILLA) 24/06/1999 ver página 12, línea 11 - línea 14; página 20, línea 15 - página 25, línea 2; figura 2	1 - 9
Y	CH 563 807 A5 (BATELLE MEMORIAL INSTITUTE) 15/07/1975 ver columna 1, línea 1 - columna 3, línea 50; columna 4, línea 19 - línea 54; columna 5, línea 46 - columna 6, línea 62; reivindicaciones 6; figura 2	1 - 9
Y	FR 2 776 538 A1 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS) 01/10/1999 ver resumen; página 1, línea 1 - página 5, línea 14; página 8, línea 9 - página 12, línea 20; página 18, línea 14 - página 19, línea 22; figura 1	1 - 9

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

14/05/2002

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

21 MAY 2002

21.05.02

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 349 53 04

Funcionario autorizado:

Ana Figuera González
+34 91 349 55 16

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
 Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES02/00047

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 99 30832	24/06/1999	AU 15728 99 A	05/07/1999
		CA 2 314 979	24/06/1999
		EP 1 037 712	27/09/2000
		JP 2002 508243 T	19/03/2002
CH 563 807	15/07/1975	NINGUNO	
FR 2 776 538	01/10/1999	AU 29405 99	18/10/1999
		EP 1 064 100	03/01/2001
		WO 99 49981	07/10/1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.